

УДК 541.64:678-1:678.742

**ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ГЕКСАДИЕНАХ-1,5
НА ИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
С ЭТИЛЕНОМ И ПРОПИЛЕНОМ**

*И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, И. Я. Поддубный,
В. Н. Соколов, Н. Н. Марасанова, В. А. Зябина*

При сополимеризации α -олефинов с несопряженными диенами можно получать сополимеры, содержащие в цепи реакционноспособные двойные связи, наличие которых позволяет вулканизовать их обычным методом серной вулканизации [1].

Однако при полимеризации диенов с изолированными двойными связями в присутствии катализаторов типа Циглера — Натта наряду с образованием звеньев, содержащих непредельные связи в боковой цепи, происходит и другая реакция, в результате которой образуются звенья, содержащие предельные циклы [2].

Валвассори и Сартори [3] изучали сополимеризацию гексадиена-1,5 с этиленом в присутствии каталитических систем, состоящих из соединений ванадия и титана в сочетании с алюминийалкилами или их хлоридами. Авторы показали, что в зависимости от состава каталитической системы и температуры полимеризации можно получать сополимеры этилена и гекса-

Таблица 1

Результаты определения ненасыщенности олефинов, моделирующих двойные связи в сополимерах этилена, пропилена и гексадиенов-1,5

(Мольное соотношение I_2 : олефин $\leqslant 10$, 20°)

Олефин	Ненасыщенность, вес. %		
	по [11], ($F = 1$)	по [12]	ИК-спектроско- пически *
Гептен-1	98,0	101,3	—
2-Метилгептен-1	97,8	98,0	—
Пентен-2	100	99,0	—
Двойной сополимер этилена и пропилена	0,6—1,0	0,45—1,0	—
Сополимер этилена, пропилена и гептадиена-1,5	5,5	5,9	—
Сополимер этилена, пропилена и 2-метилгексадиена-1,5	6,3	6,3	—
Сополимер этилена, пропилена и гексадиена-1,5	19,2 23,4	—	19,6 23,0
Сополимер этилена, пропилена и 2-метилгексадиена-1,5	14,0 19,0	—	15,0 16,0
Гомополимер гексадиена-1,5	36,9	—	39,6

* Содержание винильных и изопропенильных групп методом ИК-спектроскопии проведено А. П. Березкиной, за что выражаем ей нашу благодарность. Определение вели на спектрофотометре Хильгер Н-800 с призмой из NaCl в растворе в CS₂ или CCl₄ в области поглощения 800—1000 cm^{-1} .

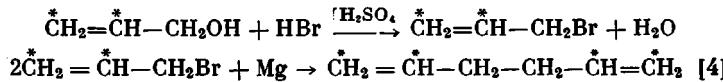
диена-1,5 с различным содержанием циклических звеньев. Реакционно-способность двойных связей замещенных гексадиенов-1,5 при их сополимеризации с этиленом и пропиленом, насколько нам известно, не исследована. Можно было полагать, что наличие заместителя у двойной связи в гексадиене-1,5 приведет к уменьшению активности этой связи, и возможность образования предельных циклов при сополимеризации с этиленом и пропиленом будет уменьшена. С целью выяснения этого вопроса было поставлено настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Этилен нефтяного происхождения; содержание этилена не менее 99,6%; этана — до 0,4%; ацетилена, кислорода, сероорганических соединений не более 1 части на миллион (ч/м); содержание CO, CO₂ и H₂S — не более 5,10 и 0,2 ч/м соответственно.

Пропилен получен дегидратацией изопропилового спирта над окисью алюминия. После очистки он содержал 99,6—99,8% пропилен; содержание этана, этилена и пропана не превышало 0,4%; ацетилена, кислорода, сероорганических соединений — не более 1 ч/м каждого; содержание CO, CO₂ и H₂S не более 5,10 и 0,2 ч/м соответственно. Аргон марки «чистый», содержащий не более 0,02% кислорода; его дополнительно сушили твердой щелочью, окисью алюминия и цеолитами 4A. Гептан эталонный обрабатывали 20%-ным раствором KOH, концентрированной серной кислотой, сушили последовательно хлористым кальцием, свежепрокаленными окисью алюминия и цеолитами 4A, а затем перегоняли в токе аргона над металлическим натрием. Очищенный таким образом гептан содержал не более 2 ч/м воды.

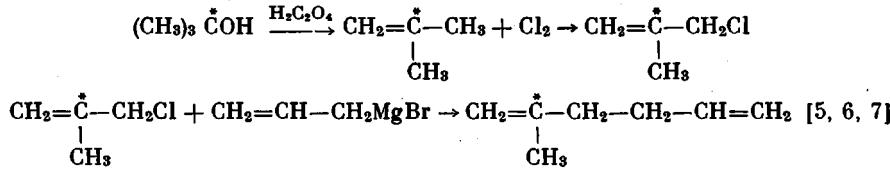
Синтез диеновых углеводородов, меченых C¹⁴. Гексадиен-1,5-C¹⁴-1,2,5,6 (Г-1,5). В качестве исходного продукта, меченного радиоактивным изотопом углерода C¹⁴, брали аллиловый спирт с удельной активностью 0,1 мкюри/г, который при проведении синтеза разбавляли в 20 раз нерадиоактивным аллиловым спиртом. Синтез Г-1,5 вели по схеме



Полученный Г-1,5 выдерживали над металлическим натрием и дважды разгоняли на ректификационной колонке (число теоретических тарелок ~30, флегмовое число ~15). Г-1,5 содержал 99,8% основного вещества (прибор для определения газожидкостной хроматографии марки «Griffin», полиэтиленгликольадипинат 20% на инзенском кирпиче, L = 3,5 м, 65°). Аналогичным образом обрабатывали и анализировали другие гексадиены, описанные ниже.

Полигексадиен-1,5, меченный C¹⁴, для эталона готовили полимеризацией в присутствии Al(C₂H₅)₂Cl и V[CH(COCH₃)₂]₃ в растворе в толуоле при -20° [3]. Радиоактивность полигексадиена-1,5 — 4,4 · 10⁻³ мкюри/г.

2-Метилгексадиен-1,5-C₂¹⁴ (2-МГ) * синтезировали по следующей схеме:



Исходным продуктом для синтеза был триметилкарбинол-C¹⁴ с общей активностью 6 мкюри. 2-МГ получен 99,9%-ной чистоты. Гомополимер 2-МГ синтезировали полимеризацией в присутствии каталитической системы TiCl₄ + Al(изо-C₄H₉)₃ в растворе в гептане [2]. Радиоактивность гомополимера 2-МГ — 2,56 · 10⁻³ мкюри/г.

Гептадиен-1,5-C₂¹⁴ (ГП-1,5) синтезировали по реакции Гриньяра при конденсации бромистого аллила и хлористого кротила-C¹⁴. В качестве исходного продукта, меченого C¹⁴, был взят тетрабромид бутадиена, который превращали в бутадиен, а затем в хлористый кротил [4, 7, 8]. ГП-1,5 содержал 99,9% основного продукта.

Гомополимер ГП-1,5 получали полимеризацией ГП-1,5 в присутствии TiCl₄ + Al(изо-C₄H₉)₃ [9]. Активность гомополимера ГП-1,5-C₂¹⁴ — 8,5 · 10⁻⁴ мкюри/г.

2,5-Диметилгексадиен-1,5-C₂¹⁴ (2,5-ДМГ) синтезирован путем прибавления радиоактивного металилхлорида к магниевым стружкам [7]. При этом был получен хроматографически чистый 2,5-ДМГ. Гомополимер 2,5-ДМГ готовили в присут-

* В экспериментальной работе по синтезу 2-МГ, 2,5-ДМГ и 2-ГП-1,5, меченых C¹⁴, принимала участие Э. Р. Долинская.

ствии катализитической системы $TiCl_4 - Al(iso-C_4H_9)_3$. Активность гомополимера 2,5-ДМГ — 1,12 мкюри/г.

Методика сополимеризации. Опыты проводили в атмосфере аргона, в условиях тщательного удаления следов кислорода и влаги из реактора, мономеров и растворителя. Полимеризацию вели в цилиндрических стеклянных реакторах емкостью 100 и 250 мл с вспаянной перегородкой. При сополимеризации смеси этилена и пропилена в мольном соотношении ~1:1,5 поступала со скоростью 30 л/час в реактор, содержащий 100—250 мл гептана. Гексадиены-1,5 подавали в один прием после насыщения гептана этиленом и пропиленом. Продолжительность полимеризации 60 мин. Полученные сополимеры и гомополимеры трижды переосаждали из раствора гептана этиловым спиртом в атмосфере аргона и сушили до постоянного веса при комнатной температуре и остаточном давлении 2—3 мм.

Методы характеристики сополимеров. При изучении реакционноспособности двойных связей в гексадиенах-1,5 при их сополимеризации с этиленом и пропиленом о характере присоединения диена в полимерной цепи судили по разности в содержании диена, определенного радиохимическим методом по C^{14} , и по непредельности полимера.

Радиоактивность сополимеров и соответствующих гомополимеров определяли по методике [10]. Содержание гексадиенов-1,5- C^{14} в сополимере вычисляли по формуле: $A / B \cdot 100$ вес. %, где A — радиоактивность тройного сополимера; B — радиоактивность гомополимера.

Непредельность сополимеров определяли иодометрическим методом [11], с тем отличием, что при расчете непредельности фактор (F), учитывающий протекание побочных реакций при взаимодействии двойных связей с иодом, принял равным единице. Предварительными исследованиями нами было показано, что ненасыщенность олефинов, моделирующих двойные связи в сополимерах, определенная по методикам [11] и [12], а также данные ИК-спектроскопии для ряда сополимеров одного порядка (табл. 1). Это дает основание полагать, что найденная нами непредельность соответствует истинному содержанию двойных связей в сополимере.

Характеристическую вязкость определяли в растворе в тетралине при 130°.

Результаты и их обсуждение

Данные о влиянии положения заместителей в гексадиенах-1,5 на характер присоединения диена в растущей полимерной цепи при сополимеризации с этиленом и пропиленом представлены в табл. 2. При сополимеризации этилена и гексадиена-1,5- C^{14} только 11,4—16% Г-1,5 от

Таблица 2

Сополимеризация этилена, пропилена и гексадиенов-1,5, меченых C^{14}
(Растворитель *n*-гептан)

Наименование диена	Темпера- тура по- лимериза- ции, °C	Катали- тическая система *	Содер- жание диена в реакци- онной смеси, моль/л	Найдено звеньев диена в сополиме- ре, вес.%		Содер- жание циклов в со- полимере, % от общего количества диена в сопо- лимере **	[η], д.л./г
				по непре- дельности	по радио- метрии		
Гексадиен-1,5	20	1	0,3	4,35	38,3	88,6	3,2
	20	2	0,3	5,0	35,8	86,0	3,7
	—20	3	0,75	7,7	47,3	83,7	1,9
Гептадиен-1,5	20	1	0,3	7,0	31,9	78,0	0,95
	20	2	0,3	6,9	45,0	84,7	0,90
	—20	3	0,75	5,5	25,3	78,4	1,1
2-Метилгекса- диен-1,5	20	1	0,3	9,1	23,6	61,4	1,0
	20	2	0,3	6,9	31,7	78,2	1,9
	20	2	0,6	11,5	46,8	75,4	1,3
2,5-Диметил- гексадиен-1,5	—20	3	0,75	6,2	18,5	66,5	1,7
	20	1	0,3	1,1	0,8	—	1,6
	20	1	4,8	7,35	19,1	61,5	1,5

* 1 — $VCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3Cl$, $Al : V = 5 : 1$; 2 — $VOCl_3 + Al(C_2H_5)_3Cl_2$, $Al : V = 9 : 1$; 3 — $V[(CH_3COCH_3)_2]_2 + Al(C_2H_5)_3Cl$, $Al : V = 5 : 1$.

** О содержании циклов судили по разности между количеством диена, рассчитанного по C^{14} , и количеством диена, найденного по непредельности.

общего количества, вошедшего в полимерную цепь, присоединяется с образованием непредельных звеньев в боковой цепи. Природа катализитической системы оказывает лишь небольшое влияние на характер присоединения диена. Можно было ожидать, как уже указывалось выше, что наличие заместителя у атома углерода с двойной связью приведет к ослаблению реакционной способности этой связи, и склонность к образованию предельных циклов при их сополимеризации с этиленом и пропиленом будет уменьшена.

Исследования, проведенные с радиоактивными диенами, показали, что и при сополимеризации замещенных диенов (2-МГ, 2,5-ДМГ и ГП-1,5) большая часть мономера также реагирует с образованием предельных циклов. Так, в случае сополимеров этилена, пропилены и 2-МГ и 2,5-ДМГ количество диена, присоединенного с образованием непредельных звеньев в сополимере, больше, чем в случае гексадиена-1,5, и составляет 22—39% от общего количества диена, вошедшего в полимерную цепь. При сополимеризации ГП-1,5 с этиленом и пропиленом количество звеньев, содержащих непредельные связи, не превышало 22% от количества присоединенного диена. Природа катализитической системы при сополимеризации этилена, пропилены и замещенных гексадиенов-1,5 оказывает некоторое влияние на характер присоединения диена в полимерной цепи. Наибольшее количество звеньев полимера, содержащих непредельные связи, было получено на катализитических системах $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{V}[(\text{CH}(\text{COCH}_3)_2)]_3$ и $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} + \text{V Cl}_4$, а наименьшее — на $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 + \text{VOCl}_3$.

Введение в молекулу гексадиена-1,5 двух заместителей у углеродов с двойной связью (2,5-ДМГ) резко понижает его реакционноспособность в процессе сополимеризации с этиленом и пропиленом. Для получения тройных сополимеров указанных выше мономеров, содержащих около 7% звеньев с непредельными связями, концентрация 2,5-ДМГ в реакционной среде должна быть доведена до 4,8 гмоль/л, в то время как при получении сополимеров этилена и пропилены с другими гексадиенами с аналогичной непредельностью концентрация их в реакционной среде не превышает 0,3 гмоль/л (табл. 2). Проведенные исследования показали также, что введение в полимеризуемую смесь гексадиенов-1,5 приводит к значительному понижению выхода полимера на 1 г VCl_4 (с 300—350 г в случае двойных полимеров этилена и пропилены до 35—54 г при тройной сополимеризации), что, по-видимому, обусловлено образованием менее активного катализитического комплекса в присутствии диена (табл. 3).

Таблица 3

Влияние гексадиенов-1,5 на активность катализитического комплекса при их сополимеризации с этиленом и пропиленом
 (Катализитическая система $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$; мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1,5$; $\text{Al} : \text{V} = 5 : 1$)

Диены	Концентрация диена в реакционной среде, гмоль/л	Выход полимера в г на 1 г VCl_4	$[\eta]$, дл/г
Гексадиен-1,5	0,3	43	3,2
2-Метилгексадиен-1,5	0,3	35	0,9
	4,15	27	0,6
2,5-Диметилгексадиен-1,5	0,3	30	1,6
	4,8	54	1,4
Гептадиен-1,5	0,3	12	0,95
	3,74	2,7	0,6
Без диена	0	315	1,9

Таким образом, проведенное исследование показало, что обе двойные связи исследованных гексадиенов-1,5 являются реакционноспособными в

процессе их сополимеризации с этиленом и пропиленом в присутствии катализитических систем, состоящих из алюминийгалоидалкилов и соединений ванадия. Наряду с реакцией, приводящей к получению звеньев сополимера, содержащих непредельные связи в боковой цепи, имеет место и другая реакция, в результате которой образуются предельные циклы.

Протекание вторичных реакций с раскрытием обеих двойных связей определяется в некоторой степени положением заместителя и природой катализитической системы.

Выходы

1. Показано, что при сополимеризации этилена и пропилена с гексадиенами-1,5 обе двойные связи диена участвуют в процессе сополимеризации; это приводит к образованию предельных циклов в сополимере наряду со звеньями, содержащими непредельные связи в боковой цепи.

2. Наибольшее количество предельных циклов образуется при сополимеризации этилена, пропилена и гексадиена-1,5, наименьшее — в случае 2,5-диметилгексадиена-1,5.

3. Природа катализитической системы оказывает влияние на характер присоединения диена в полимерной цепи. На катализитических системах $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} + \text{VCl}_4$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{V}[(\text{CH}(\text{COCH}_3)_2)_3]$, получены сополимеры с меньшим содержанием предельных циклов по сравнению с катализитической системой $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 + \text{VOCl}_3$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
2 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2933480, 1960; Chem. Abstrs., 54, 21830g, 1960; Итал. пат. 638953, 1962; Chem. Abstrs., 60, 3179c, 1964; Przem. chem., 46, 413, 1967.
2. C. S. Marvel, C. Stiel, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1740, 1958.
3. A. Valvassori, G. Sartori, Chemica e industria, 44, 1095, 1962.
4. Синтез органических препаратов, Сб. 1, Изд-во иностр. лит., 1949.
5. H. S. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 50, 2768, 1928.
6. A. Striegler, Chem. Technik, 7, 523, 1957.
7. A. L. Henne, H. Cahan, A. Turk, J. Amer. Chem. Soc., 53, 3475, 1941.
8. И. А. Волжинский, В. Н. Львов, В. О. Рейхсфельд, Руководство к практическим занятиям лаборатории СК, Госхимиздат, 1955, стр. 62.
9. Л. М. Романов, И. П. Верхоторова, Высокомолек. соед., 5, 719, 1963.
10. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
11. L. Giaffre, F. Cusconi, Chemica e industria, 45, 806, 1963.
12. T. S. Lee, J. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.

EFFECTS OF SUBSTITUENTS POSITION IN HEXADIENES-1,5 ON THE REACTIVITY IN COPOLYMERIZATION WITH ETHYLENE AND PROPYLENE

I. A. Litvshits, L. M. Korobova, I. Ya. Poddubnyi,
V. N. Sokolov, N. N. Marasanova, V. A. Zyabina

Summary

Copolymerization of ethylene and propylene with hexadienes-1,5 labeled with C^{14} has been studied in presence of catalysts on the basis of vanadium compounds and alkylaluminiumhalides. Both double bonds of the dienes can be opened that results in saturated cycles or one of the double bonds may remain. The maximum content of the cycles is risen at copolymerization with hexadiene-1,5, the minimum with 2,5-dimethylhexadiene-1,5. Character of the diene addition is somewhat effected by the nature of the catalyst. The systems $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{VCl}_4$ and $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{V}[(\text{CH}(\text{COCH}_3)_2)_3]$ give the polymers with the lower content of the cycles than $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 - \text{VOCl}_3$.